

AP20 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2006

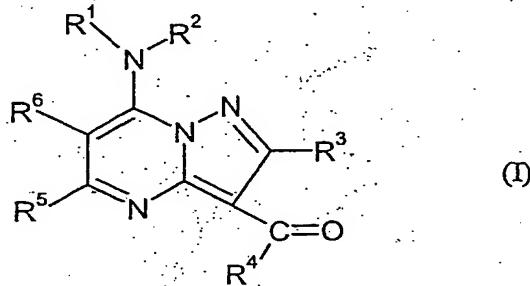
## PYRAZOLOPYRIMIDINE ALS FUNGIZIDE WIRKSTOFFE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolopyrimidine, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Pyrazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche DE-A 3 130 633 oder FR-A 2 794 745).

Da sich aber die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Fungizide laufend erhöhen, beispielsweise was Wirkspektrum, Toxizität, Selektivität, Aufwandmenge, Rückstandsbildung und günstige Herstellbarkeit angeht, und außerdem z.B. Probleme mit Resistzenzen auftreten können, besteht die ständige Aufgabe, neue Fungizide zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

Es wurden nun neue Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl, steht, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

BEST AVAILABLE COPY

$R^4$  für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht.

$R^5$  für Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht und

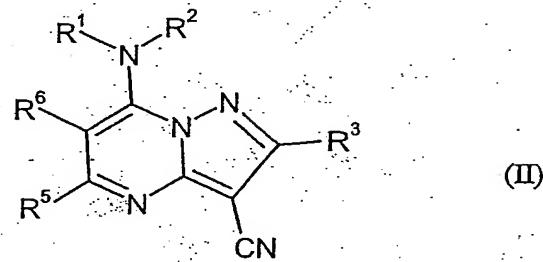
$R^6$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Pyrazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem

10 man

a) Cyano-Verbindungen der Formel



in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 mit Grignard-Verbindungen der Formel



in welcher

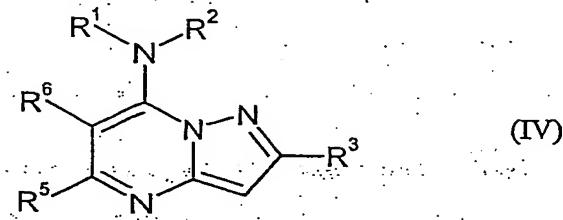
$R^7$  für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht und

$X$  für Chlor, Brom oder Jod steht,

in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels  
umsetzt.

oder

b) Pyrazolopyrimidine der Formel

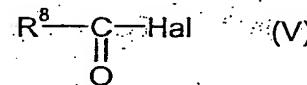


5

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der Formel



10

in welcher

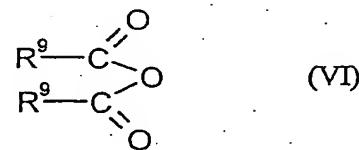
R<sup>8</sup> für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht und

Hal für Chlor oder Brom steht,

15

oder

mit Säureanhydriden der Formel



in welcher

R<sup>9</sup> für substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht,

oder anderen aktivierten Carbonsäurederivaten, wie 4-Dimethylaminopyridin-Säureanhydrid-Addukten,

jeweils in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5 Schließlich wurde gefunden, dass sich die Pyrazolopyrimidine der Formel (I) sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können je nach Substitutionsmuster gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch in Form von Tautomeren vorliegen. Ist R<sup>6</sup> an beiden Atomen, die der Bindungsstelle benachbart sind, ungleich substituiert, so können die betreffenden Verbindungen in einer besonderen Form der Stereoisomerie vorliegen, und zwar als Atropisomere.

Die erfindungsgemäßen Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert.  
15 Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

- R<sup>1</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- R<sup>1</sup> für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- R<sup>1</sup> für Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 25 R<sup>1</sup> für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R<sup>1</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocycl

einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

10 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring mit 3 bis 6 Ringgliedern stehen, wobei der Heterocyclus ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthalten kann und wobei der Heterocyclus bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen,

20 R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

25 R<sup>4</sup> für Haloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Benzyl steht,

R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und

30 R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

35 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

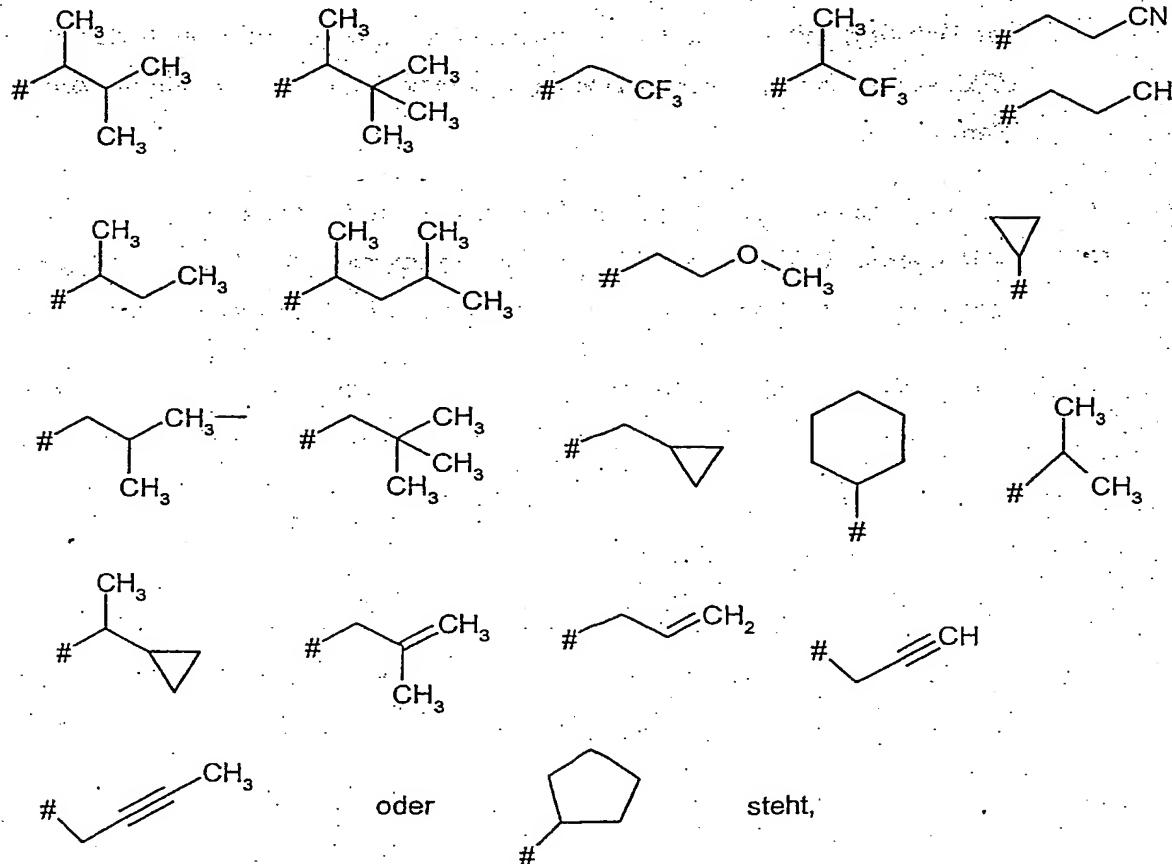
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

## Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

5 in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propan diyl, 1,4-Butandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

10 Besonders bevorzugt sind diejenigen Pyrazolopyrimidine der Formel (I), in denen

$R^1$  für einen Rest der Formel



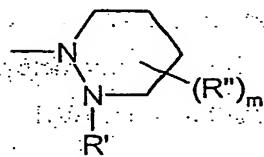
wobei # die Anknüpfungsstelle markiert und wobei für diejenigen Reste, die in optisch aktiver Form vorliegen können, jedes der möglichen Stereoisomere oder Gemische davon vorliegen können,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht, oder

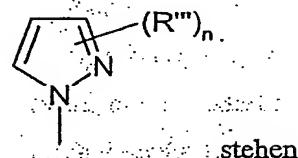
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morphinyl, Thiomorpholinyl, Piperazinyl, 3,6-Dihydro-1(2H)-piperidinyl oder Tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl stehen, wobei diese Reste durch 1 bis 3 Fluoratome, 1 bis 3 Methylgruppen und/oder Trifluormethyl substituiert sein können,

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Formel



oder



stehen,

10. worin

R' für Wasserstoff oder Methyl steht,

R'' für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht,

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R'' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,

15 R''' für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht

und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R''' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

20 R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-Trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,

R<sup>4</sup> für Haloalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für Benzyl steht,

R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl steht und

R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl; Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfundungsgemäßer Verbindungen sind Pyrazolo-20 pyrimidine der Formel (I), in denen

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die zuvor angegebenen besonders bevorzugten Bedeutungen haben,

R<sup>4</sup> für CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, Allyl, Propargyl, Cyclopropyl oder Benzyl steht,

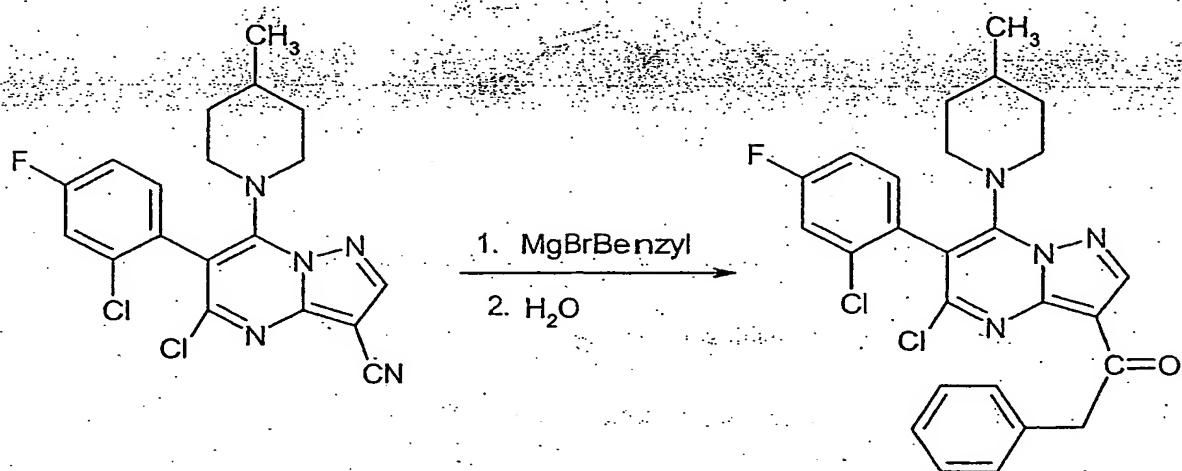
R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht und

R<sup>6</sup> für 2,4-, 2,5- oder 2,6-disubstituiertes Phenyl, oder 2-substituiertes Phenyl oder für 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten diejenigen Reste in Frage kommen, die im Rahmen der Aufzählung der besonders bevorzugten Definitionen genannt wurden.

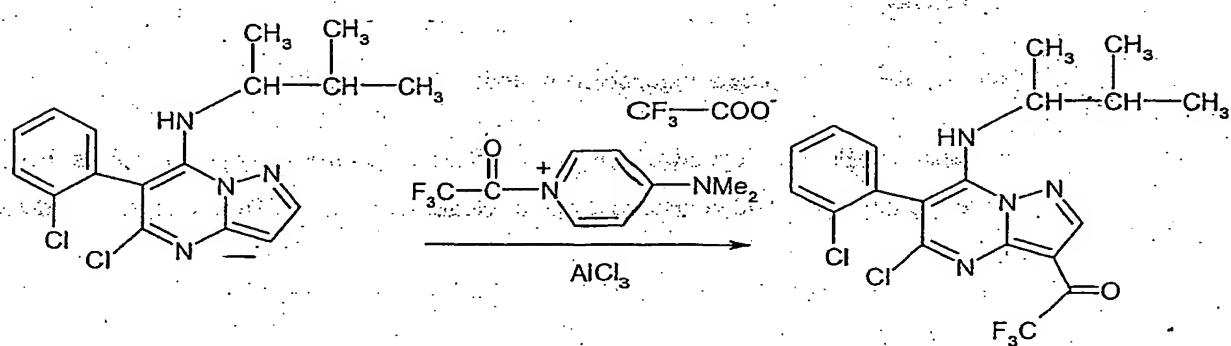
Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Verwendet man 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin als Ausgangsstoff und Benzyl-magnesium-bromid als Reaktionskomponente, so kann

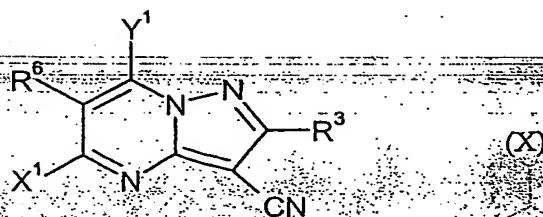
der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



5 Verwendet man 5-Chlor-6-(2-chlor-phenyl)-7-(1,2-dimethyl-propylamino)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin als Ausgangsstoff 4-Dimethylamino-1-trifluoracetyl-pyridinium-trifluoracetat als Reaktionskomponente und Aluminiumtrichlorid als Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



- 10 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Cyano-Verbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.
- 15 Die Cyano-Verbindungen der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man
- d) Halogeno-pyrazolopyrimidine der Formel



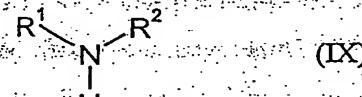
in welcher

R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X<sup>1</sup> für Halogen steht und

5 Y<sup>1</sup> für Halogen steht,

mit Aminen der Formel

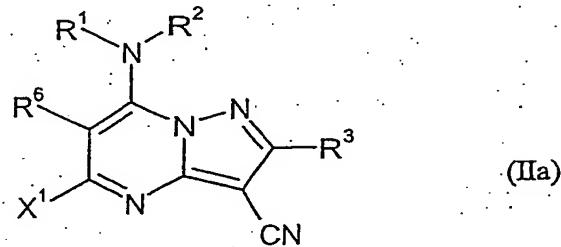


in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt,

und gegebenenfalls in einem zweiten Schritt die so erhaltenen Cyano-Verbindungen der Formel



15 in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> und X<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel

$R^{10}$ -Me (XI)

$R^{10}$  für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht und

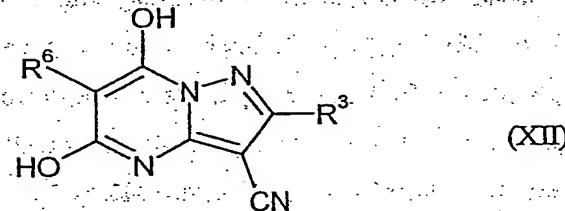
5 Me für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Halogeno-pyrazolopyrimidine der Formel (X) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. DE-A 103 28 996 und PCT/EP 03/05 159).

So erhält man Halogeno-pyrazolopyrimidine der Formel (X), indem man

10 e) Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel



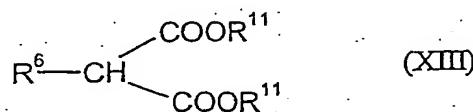
in welcher

$R^3$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (XII) lassen sich herstellen, indem man

f) Aryl-malonester der Formel

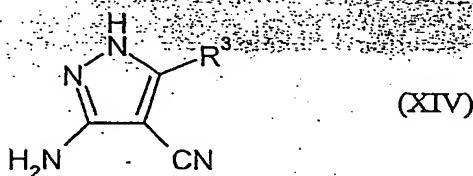


in welcher

20  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

$R^{11}$  für Alkyl steht,

mit Aminopyrazolen der Formel



in welcher

5  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base umsetzt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Aryl-malonsäureester sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $R^6$  vorzugsweise diejenigen 10 Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.  $R^{11}$  steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

Die Aryl-malonester der Formel (XIII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. US-A 6 156 925).

15 Die Aminopyrazole der Formel (XIV) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (f) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 20 Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol; Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol,

Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoether, Amine, wie Tri-n-butylamin oder Carbonsäuren, wie Essigsäure.

Als starke Basen kommen bei der Durchführung des Verfahrens (f) vorzugsweise Erdalkalimetalle oder Alkalimetall-hydride oder -alkoholate sowie Alkalimetallamide in Frage. Beispielhaft genannt seien Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat.

Bei der Durchführung des Verfahrens (f) sowie auch bei der Durchführung der anderen in dieser Patentanmeldung beschriebenen Verfahren arbeitet man im Allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, -sofern keine leicht flüchtigen Reaktionskomponenten enthalten sind-, unter verminderter Druck zu arbeiten.

- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (f) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei Abwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 200°C. Bei Anwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C.
- 15 Bei der Durchführung des Verfahrens (f) setzt man auf 1 Mol an Aryl-malonester der Formel (XIII) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 8 Mol an Aminopyrazol der Formel (XIV) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e) alle üblichen Reagenzien in Betracht, die für einen Austausch von an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogen geeignet sind. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgen, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der Formel (VI) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

- 20 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e) alle für derartige Halogenierungen üblichen organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan.
- 25 Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst oder ein Gemisch aus Halogenierungsmittel und einem der genannten Verdünnungsmittel dienen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (e) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 120°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Dihydroxy-pyrazolopyrimidin der Formel (XII) jeweils einen Überschuss an Halogenierungsmittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenopyrazolopyrimidine sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden. X<sup>1</sup> und Y<sup>1</sup> stehen jeweils vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (c) und auch des Verfahrens (d) als Reaktionskomponenten benötigten Amine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

Die im zweiten Schritt des Verfahrens (d) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>10</sup> vorzugsweise für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Me steht auch vorzugsweise für Natrium oder Kalium.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (XI), in denen R<sup>10</sup> für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl steht und Me für Natrium oder Kalium steht.

Die Amine der Formel (IX) und auch die Verbindungen der Formel (XI) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (d) alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether; Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzo-

nitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

- 10 Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (d) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und außerdem Ammoniumverbindungen wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- 15 Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (d) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Fluoride wie Natriumfluorid, Kaliumfluorid oder Ammoniumfluorid.

20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (d) setzt man auf 1 mol an Halogenopyrazolopyrimidin der Formel (X) im Allgemeinen 0,5 bis 10 mol, vorzugsweise 0,8 bis 2 mol an Amin der Formel (IX) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 25 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (d) kommen als Verdünnungsmittel alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzoniitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (d) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (d) setzt man die jeweilige Cyano-Verbindung der Formel (IIa) mit einer äquivalenten Menge oder mit einem Überschuss an einer Verbindung der Formel (XI) um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Grignard-Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht

10 R<sup>7</sup> vorzugsweise für substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Benzyl,

X steht auch vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

Besonders bevorzugt sind Grignard-Verbindungen der Formel (III), in denen

15 R<sup>7</sup> für substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für Benzyl steht und

X für Chlor, Brom oder Iod steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen

R<sup>7</sup> für Allyl, Propargyl, Cyclopropyl oder Benzyl steht und

20 X für Chlor, Brom oder Iod steht.

Die Grignard-Verbindungen der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für Grignard-Reaktionen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Beispielsweise genannt seien

25 Kaliumiodid und Iod.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, außerdem

aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, und auch Gemische aus Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol/Tetrahydrofuran.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen 5 zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol an Cyano-Verbindung der Formel (II) im Allgemeinen 2 bis 3 Mol an Grignard-Verbindung der Formel (III) ein. Anschließend erfolgt eine wässrige Aufarbeitung nach üblichen Methoden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangssubstanzen benötigten Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

Die Pyrazolopyrimidine der Formel (IV) sind bekannt (siehe z.B. US-A 6,552,026) oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Reaktionskomponenten benötigten Säurehalogenide und Säureanhydride sind durch die Formeln (V) und (VI) allgemein definiert. In der Formel (V) steht

R<sup>8</sup> vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Benzyl, und

Hal steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Besonders bevorzugt sind Säurehalogenide der Formel (V), in denen

R<sup>8</sup> für substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für Benzyl steht und

Hal für Chlor oder Brom steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Säurehalogenide der Formel (V), in denen

R<sup>8</sup> für Allyl, Propargyl, Cyclopropyl oder für Benzyl steht und

Hal für Chlor oder Brom steht.

In der Formel (VI) steht

R<sup>9</sup> vorzugsweise für Benzyl.

5 Besonders bevorzugt sind Säureanhydride der Formel (VI), in denen

Als 4-Dimethylaminopyridin-Säureanhydrid-Addukt bevorzugt ist beispielsweise das kommerziell erhältliche 4-Dimethylamino-1-trifluoracetyl-pyridinium-trifluoracetat, dessen Herstellung in Synthesis 1996 (9), 1093, beschrieben ist.

10 Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für Friedel-Crafts-Reaktionen üblicherweise verwendbaren Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Lewis-Säuren, wie Aluminium-trichlorid, Aluminium-tribromid und Eisen(III)chlorid.

15 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Frage, die im Falle von Friedel-Crafts-Reaktionen verwendbar sind, vorzugsweise einsetzbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert-butyl-ether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, sowie auch Schwefelkohlenstoff.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Säurehalogenid der Formel (V) und 1,1 bis 5 mol, vorzugsweise 1,1 bis 3 mol an Katalysator, beziehungsweise 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Säureanhydrid der Formel (VI) und 2,1 bis 6 mol, vorzugsweise 2,1 bis 4 mol an Katalysator ein. Man verfährt im Allgemeinen in der Weise, dass man die Reaktionskomponenten zunächst bei niedriger Temperatur zusammengibt und nach dem Abklingen der anfangs heftigen Reaktion allmählich bis auf Rückflusstemperatur erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxy-pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise

diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

Die Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (VII) lassen sich nach dem Verfahren (f) herstellen, wenn man Amino-pyrazole der Formel (XIV) einsetzt, die statt der CN-Gruppe ein

5 Wasserstoffatom tragen.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes,

10 Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

15 Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

*Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

*Erwinia*-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

*Pythium*-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

*Phytophthora*-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

20 *Pseudoperonospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

*Pseudoperonospora cubensis*;

*Plasmopara*-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

*Bremia*-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

*Peronospora*-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

25 *Erysiphe*-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

5 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

10 Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

15 Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

20 Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf.

Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch uner-

wünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten

- 5 Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, 10 erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

- 15 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und Podosphaera-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind 20 außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- 25 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder 30 Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der

Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder 10 mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können 15 technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, 20 die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfundung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

30 Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

5 Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

10 Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa;

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren

15 Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle

20 der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder

25 Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B.

Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlen-dioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline,

Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und syn-thetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste

5 Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage:

z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxy-ethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfo-nate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen

10 und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthe-tische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum,

15 Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennähr-

stoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden ver-

25 wendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampro-

30 pylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl;

Benalaxyl-M; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamactil; Benzamacril-isobutyl;

Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Boscalid; Bromuconazole; Bupirimate;

Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofuanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Dicloromezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Dislumetonim; Dimethimol; Dimethomorph; Dimoxy-strobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxyanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; 10 Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; 15 Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methylsulfo carb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Oryxastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazone; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquimazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; 25 Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalinyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetracarbonat;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux Mischung; Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Cufraneb, Kupferoxid, Mancopper, Kupferoxin.

### Bakterizide:

- 5 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

#### *1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren*

- 10 1.1 Carbamate (z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butoxcarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, 15 Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)
- 1.2 Organophosphate (z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl/-ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathios, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, 20 Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthroate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

**2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker**

- 2.1 Pyrethroide (z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clopythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropothrin, Fenpyriothrin, Fenvalerate, Flubrocythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZKI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))

**2.2 Oxadiazine (z.B. Indoxacarb)****3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten**

- 3.1 Chloronicotinyle/Neonicotinoide (z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, 15 Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)

**3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap****4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren****4.1 Spinosyne (z.B. Spinosad)****5. GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten**

- 20 5.1 Cyclodiene Organochlorine (z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)

**5.2 Fiprole (z.B. Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)****6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren**

- 25 6.1 Mectine (z.B. Abamectin, Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)

*7. Juvenilhormon-Mimetika*

(z.B. Diofenolan, Epofenonan, Fenoxy carb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxyfen, Triprene)

*8. Ecdysonagonisten/disruptoren*

5 8.1 Diacylhydrazine (z.B. Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)

*9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese*

9.1 Benzoylharnstoffe (z.B. Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

10 9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

*10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren*

10.1 Diafenthiuron

10.2 Organotine (z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide)

15 11. Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

11.1 Pyrrole (z.B. Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrophenole (z.B. Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

*12. Site-I-Elektronentransportinhibitoren*

12.1 METI's (z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad,

20 Tolfenpyrad)

12.2 Hydramethylnone

12.3 Dicofol

*13. Site-II-Elektronentransportinhibitoren*

13.1 Rotenone

**14. Site-III-Elektronentransportinhibitoren****14.1 Acequinocyl, Fluacryptyrim****15. Mikrobielle Disruptoren der Insektdarmmembran**

*Bacillus thuringiensis*-Stämme

**5 16. Inhibitoren der Fettsynthese****16.1 Tetrosäuren (z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen)**

16.2 Tetramärsäuren [z.B. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]

**17. Carboxamide**

(z.B. Flonicamid)

**18. Oktopaminerge Agonisten**

15 (z.B. Amitraz)

**19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase**

(z.B. Propargite)

**20. Phthalamide**

(z.B. N<sup>2</sup>-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iod-N<sup>1</sup>-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7); Flubendiamide)

**21. Nereistoxin-Analoga**

(z.B. Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium)

*22. Biologika, Hormone oder Pheromone*

(z.B. Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

*23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen*

5 23.1 Begasungsmittel (z.B. Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride)

23.2 Selektive Fraßhemmer (z.B. Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)

23.3 Milbenwachstumsinhibitoren (z.B. Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox)

23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen,

10 Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufennerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethynone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyrafluprole, Pyridalyl, Pyriproxyfen, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,

ferner die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3)

15 und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

20 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphäische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie 25 Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche

30 Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher

Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Be-  
streichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren aus-  
zubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es  
kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

5. Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je  
nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von  
Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und  
10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Auf-  
wandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vor-  
zugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen  
10. die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise  
zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt  
werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch  
15. konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen  
Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Aus-  
führungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische  
Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden  
(Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von  
20. Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in  
Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit  
neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese  
oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen,  
25. Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden,  
Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch  
überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwand-  
mengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung  
30. der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte  
Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder  
gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der  
Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte,

höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation 5 genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert 10 der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen 15 gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als 20 Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die 25 Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine 30 und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolionen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien 35 Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready®

(Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

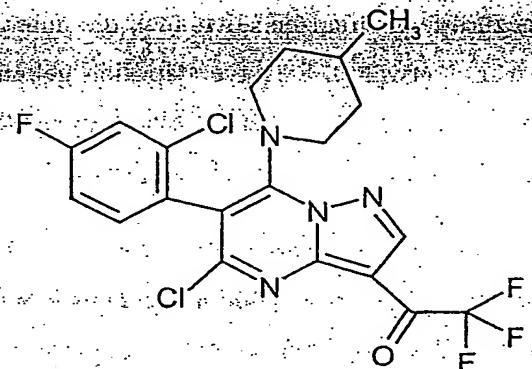
Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden.

10 Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Unterdrückung des Wachstums von Tumorzellen in Menschen und Säugetieren. Dies basiert auf einer Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Tubulin und Mikrotubuli und durch Förderung 15 der Mikrotubuli-Polymerisation.

Zu diesem Zweck kann man eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder pharmazeutisch verträglicher Salze davon verabreichen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden 20 Beispielen hervor.

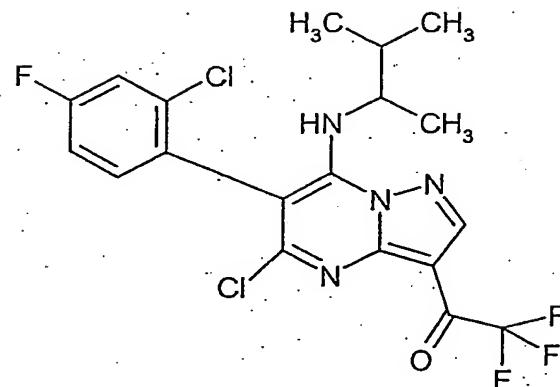
HerstellungsbeispieleBeispiel 1

0,500 g (1,318 mmol) 5-Chlor-6-(2-chlor-4-fluorophenyl)-7-(4-methylpiperidino)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin und 0,438 g (1,318 mmol) 4-Dimethylamino-1-trifluoroacetyl-pyridinium-trifluoracetat werden in 66,0 g 1,2-Dichlorethan vorgelegt, auf 0°C abgekühlt und mit 0,439 g (3,296 mmol) Aluminiumtrichlorid versetzt, wobei die Temperatur 5°C nicht überschritt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt, mit einem Gemisch aus Essigsäureethylester und Wasser versetzt und mit Salzsäure sauer gestellt. Nach Extraktion wurde die organische Phase getrocknet und eingeeengt.

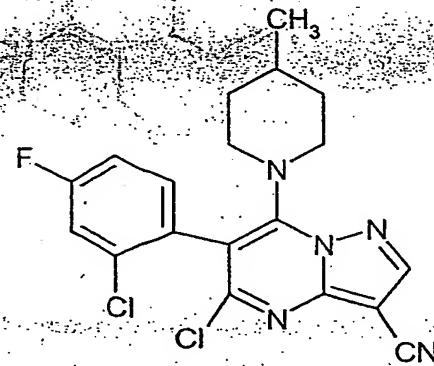
Man erhielt auf diese Weise 3-Trifluoracetyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluorophenyl)-7-(4-methylpiperidino)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 5,44

Analog wurde erhalten

Beispiel 2

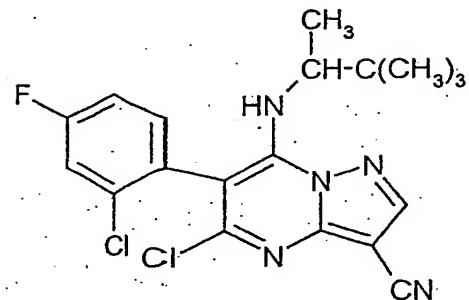
HPLC: LogP = 5,08

Herstellung von AusgangssubstanzenBeispiel 3

## Verfahren (d):

- 5 Eine Lösung von 5 mmol 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin in 10 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Rühren in ein Gemisch aus 30 ml Acetonitril, 5 mmol Kaliumcarbonat und 5 mmol 4-Methyl-piperidin eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann in Wasser eingerührt. Das entstehende Gemisch wird dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über 10 Natriumsulfat getrocknet und dann unter verminderter Druck eingeengt. Man erhält auf diese Weise 4,28 mmol (86 % der Theorie) an 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin.

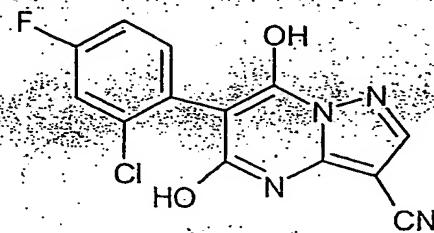
$$\log P \text{ (pH = 2,3)} = 4,88$$

Beispiel 4

15

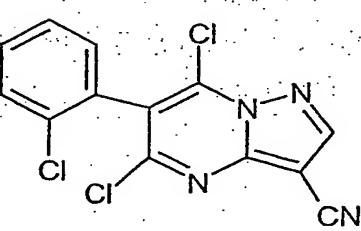
Die Herstellung der Verbindung der oben angegebenen Formel erfolgt nach der im Bereich 4 angegebenen Methode.

HPLC:  $\log P = 4,92$

Beispiel 5

## Verfahren (f):

- 48 g (0,184 Mol) 2-Chlor-4-fluor-phenylmalonsäuredimethylester werden mit 19,91 g (0,184 Mol) 5 4-Cyano-5-amino-pyrazol und mit 37,55 g (0,203 Mol) Tri-n-butylamin vermischt und 6 Stunden bei 180°C gerührt. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei 95°C und 1 mbar werden flüchtige Komponenten abdestilliert. Man erhält als Rückstand 6-(2-Chlor-4-fluor-phenyl)-10 5,7-dihydroxy-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril in Form eines Rohproduktes, das ohne zusätzliche Reinigung für die weitere Synthese verwendet wird.

Beispiel 6

## Verfahren (e):

- Das gemäß Beispiel 6 erhaltene 6-(2-Chlor-4-fluor-phenyl)-5,7-dihydroxy-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril wird im Rohzustand in 367,3 g (2,395 Mol) Phosphoroxychlorid gelöst. Man gibt bei Raumtemperatur 31,95 g (0,153 Mol) Phosphorpentachlorid in Portionen dazu. Dann kocht man die Mischung 12 Stunden unter Rückfluss. Die flüchtigen Komponenten werden unter verminderter Druck abdestilliert, der Rückstand wird mit Dichlormethan versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter 20 Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit 3 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Essigsäureethylester als Laufmittel an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 21 g 95,7 %iges 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 3,49

**Beispiel A****Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton  
24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
5 Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

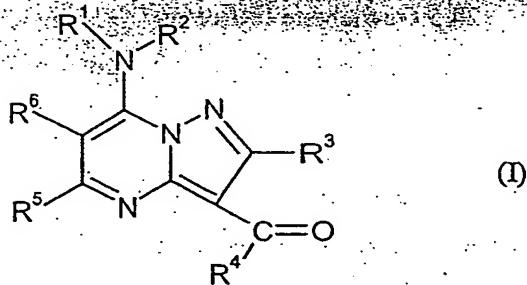
10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inkulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

15 2 Tage nach der Inkulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigte die im Beispiel 1 aufgeführte erfindungsgemäße Verbindung bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von über 90 %.

Patentansprüche

## 1. Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

5.  $R^1$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocycl steht,
10.  $R^2$  für Wasserstoff oder Alkyl, steht, oder  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,
15.  $R^3$  für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- $R^4$  für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht,
- $R^5$  für Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht und
- $R^6$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht.

## 20. 2. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1

- $R^1$  für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

5 R<sup>1</sup> für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

R<sup>1</sup> für Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

10 R<sup>1</sup> für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

15 R<sup>1</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl. mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocycl. einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring mit 3 bis 6 Ringgliedern stehen, wobei der Heterocyclus ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthalten kann und wobei der Heterocyclus bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen,

25 R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

30 R<sup>4</sup> für Haloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Benzyl steht,

R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und

5 R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

15 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

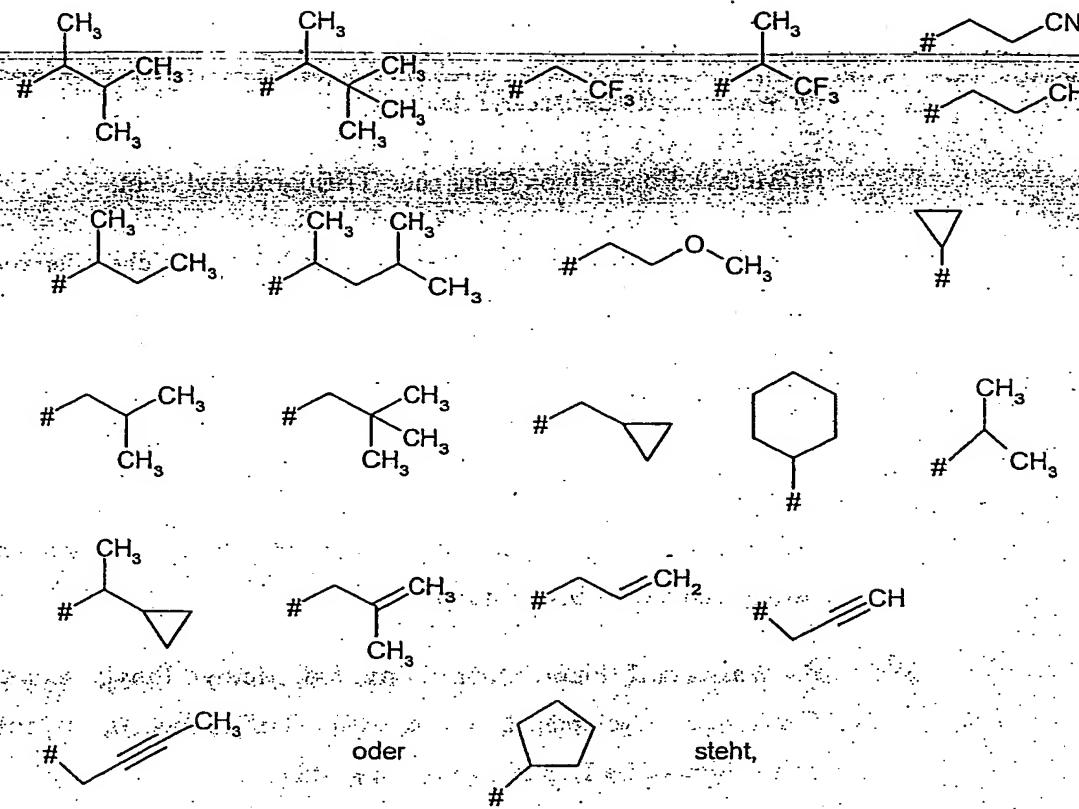
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

20 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

25 3. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel



wobei # die Anknüpfungsstelle markiert und wobei für diejenigen Reste, die in optisch aktiver Form vorliegen können, jedes der möglichen Stereoisomere oder Gemische davon vorliegen können,

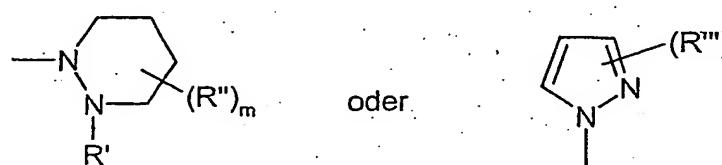
5 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperazinyl, 3,6-Dihydro-1(2H)-piperidinyl oder Tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl stehen, wobei diese Reste durch 1 bis 3 Fluoratome, 1 bis 3 Methylgruppen und/oder Trifluormethyl substituiert sein können,

10

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Formel



oder

stehen,

worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

R<sup>2</sup> für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht,

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,

R<sup>3</sup> für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht

und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-Trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,

R<sup>4</sup> für Haloalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für Benzyl steht,

R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl steht, und

R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

5 4. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, in denen

R<sup>4</sup> für CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, Allyl, Propargyl, Cyclopropyl oder Benzyl steht,

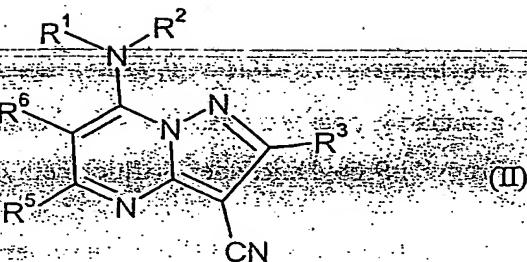
R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht und

10 R<sup>6</sup> für 2,4-, 2,5- oder 2,6-disubstituiertes Phenyl, oder 2-substituiertes Phenyl oder für 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl; Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

25 in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) und 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

5. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Cyano-Verbindungen der Formel



in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Grignard-Verbindungen der Formel



in welcher

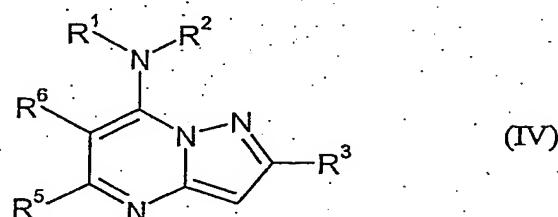
$R^7$  für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht und

$X$  für Chlor, Brom oder Jod steht,

in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

b) Pyrazolopyrimidine der Formel



15

in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der Formel



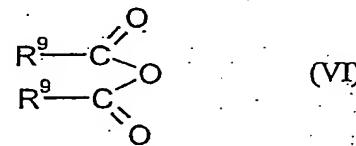
in welcher

5  $R^8$  für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder

mit Säureanhydriden der Formel



10 in welcher

$R^9$  für substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht,

oder anderen aktivierten Carbonsäurederivaten, wie 4-Dimethylaminopyridin-Säureanhydrid-Addukten,

15 jeweils in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

6. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazolopyrimidin der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
7. Mittel gemäß Anspruch 6, enthaltend mindestens einen weiteren fungiziden oder insektiziden Wirkstoff.
- 20 8. Verwendung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

9. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.
10. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.